

## 特 許 協 力 条 約

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 21 MAY 2004

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 02-F-064-PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JPO3/03884	国際出願日 (日.月.年) 27.03.2003	優先日 (日.月.年) 29.03.2002	
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. <sup>1</sup> C01B31/02			
出願人 (氏名又は名称) 独立行政法人科学技術振興機構			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 5 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎II ☐ 優先権III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成IV ☐ 発明の単一性の欠如V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明VI ☐ ある種の引用文献VII ☐ 国際出願の不備VIII ☒ 国際出願に対する意見

EPO - DG 1

02.07.2004

(36)

国際予備審査の請求書を受理した日 29.10.2003	国際予備審査報告を作成した日 28.04.2004		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 安齋 英佐子	4G	9439
電話番号 03-3581-1101 内線 3416			

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

- ☒ 明細書 第 1, 4, 5, 7-13 ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 2, 3, 6 ページ、 09.04.2004 付の書簡と共に提出されたもの

- ☒ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 1-5 項、 09.04.2004 付の書簡と共に提出されたもの

- ☒ 図面 第 1/4-4/4 ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 6-11 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条 (PCT35条(2)) に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	1-5	有
	請求の範囲		無
進歩性 (IS)	請求の範囲	1-5	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-5	有
	請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

1. Ming SU, et al, Lattice-Oriented Growth of Single-Walled Carbon nanotubes, J. Phys. Chem. B, 2000. 07. 20, vol. 104, No. 28, p. 6505-6508

請求の範囲1-5に係る発明は、国際調査報告で引用された上記文献1に対して進歩性を有する。

文献1には、表面を酸化させたシリコン単結晶基板に鉄触媒を分散させ、 $H_2$ ガスで還元処理した後、メタンガスを原料として900℃でCVD法を行い、該基板上に単層カーボンナノチューブを製造する旨が記載されている。しかし、文献1には、単結晶基板であるサファイアのA面、R面、あるいはC面に鉄触媒を分散させる点が記載されておらず、しかもその点は文献1から当業者といえども容易に想到し得ないものである。

## Ⅷ. 国際出版に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

1. 請求項3記載の発明において、請求項1を引用する場合は、請求項1にFe薄膜に関する記載がないため不明瞭である。
2. 請求項4の「単炭素原料」は「炭素原料」の誤記と解される。

さらに他の化学気相反応による S W N T s の製造については、ゼオライト、シリカ、陽極酸化シリコンのような多孔質材料を担体として利用することで、S W N T s を製造できることが報告されている。

しかしながら、注目すべきことに、以上の実験において、担体としてこのようなナノ粒子あるいは多孔質材料を用いなくて化学気相成長を行なった場合には、金属系触媒の量および大きさに関わらず、S W N T s が生成されずに多層カーボンナノチューブのみが得られることになるのである。

すなわち、従来の化学気相反応による S W N T s の製造においては、金属系触媒とともに金属系触媒の担体としてナノ粒子あるいは多孔質材料を用いることが必須の要件とされていたのである。そして、S W N T s の大量生産を考慮すると、担体として、ナノ粒子あるいは多孔質材料に匹敵する微細構造を有し、かつ表面積の広い基板が必要とされることになる。

そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、担体としてナノ粒子や多孔質材料を必要とせず、さらには直径を制御して単層カーボンナノチューブを製造することができる単層カーボンナノチューブの製造方法を提供することを課題としている。

#### 発明の開示

そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

すなわち、まず第 1 には、この出願の発明は、グラファイトの生成において触媒作用を有する F e を、単結晶基板であるサファイアの A 面、R 面、あるいは C 面に分散させ、500℃以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、直径が制御された単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする単層

カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

またこの出願の発明は、上記の発明において、第2には、Fe 薄膜でA面、R面、あるいはC面を被覆したサファイアを用いることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第3には、Fe 薄膜の膜厚を0.1～10nm以下とすることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第4には、単炭素原料が、500℃以上の温度で気体である炭素含有物質であることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を、第5には、炭素原料が、メタン、エチレン、フェナントレン、ベンゼンのいずれかであることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法を提供する。

ライブプロセスや、溶液滴下法、スプレーコート法、スピコート法等のウェットプロセス等を利用することができる。

単結晶基板に分散させる金属系触媒の量については特に制限はなく、任意のものとすることができる。たとえば単結晶基板上に1原子層程度の厚さで、部分的にあるいは全面に分散されていれば良い。単層カーボンナノチューブを比較的高収率で得たい場合には、金属系触媒と単結晶基板との組み合わせにもよるため一概には言えないが、たとえば金属系触媒を薄膜として分散させ、その膜厚を0.1～10nm以下程度の範囲で調整することを目安とすることができる。この膜厚が厚すぎると、金属系触媒薄膜の表面部において単結晶基板と相互作用していない部分が局所的に生じ、金属系触媒粒子が制御されていない可能性があるために好ましくない。

このように金属系触媒を分散させた単結晶基板を500℃以上の温度とし、次いで炭素原料を供給する。

単結晶基板の500℃以上の温度への加熱は、不活性雰囲気で行なうことができる。また炭素原料としては、500℃以上の温度で気体である各種の炭素含有物質を用いることができる。より具体的には、たとえば、メタン( $\text{CH}_4$ )、エチレン( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )等の常温で気体のものや、フェナントレンやベンゼン等のように常温では固体あるいは液体であって、加熱により500℃以上の温度で気体であるもの等を例示することができる。これによって、単結晶基板表面に単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることができる。

このように、金属系触媒と単結晶基板との組合せを適切なものとする事で、従来のように単結晶基板を多孔質構造や粒子形状とすること無く、単層カーボンナノチューブを製造することができる。

さらにこの出願の発明においては、金属系触媒と単結晶基板と

請求の範囲

- 1 (補正後). グラファイトの生成において触媒作用を有するFeを、単結晶基板であるサファイアのA面、R面、あるいはC面に分散させ、500℃以上の温度範囲で炭素原料を供給することで、直径が制御された単層カーボンナノチューブを気相熱分解成長させることを特徴とする単層カーボンナノチューブの製造方法。
- 2 (補正後). Fe薄膜でA面、R面、あるいはC面を被覆したサファイアを用いることを特徴とする請求項1記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
- 3 (補正後). Fe薄膜の膜厚を0.1～10nm以下とすることを特徴とする請求項1または2記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
- 4 (補正後). 単炭素原料が、500℃以上の温度で気体である炭素含有物質であることを特徴とする請求項1ないし3いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
- 5 (補正後). 炭素原料が、メタン、エチレン、フェナントレン、ベンゼンのいずれかであることを特徴とする請求項4記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。
6. (削除)
7. (削除)
8. (削除)



PCT/JP03/03884  
日本国特許庁 09.4.2004

- 9. (削除)
- 10. (削除)
- 11. (削除)